



(18) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro d'publication : **0 515 270 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **92401371.7**

(51) Int. Cl.⁵ : **C10G 65/10**

(22) Date de dépôt : **20.05.92**

(30) Priorité : **21.05.91 FR 9106141**

(43) Date de publication de la demande :
25.11.92 Bulletin 92/48

(84) Etats contractants désignés :
BE DE ES GB IT NL

(71) Demandeur : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
4, Avenue de Bois Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

(72) Inventeur : **Bigeard, Pierre-Henri**
Les Charavelles Batiment E, Chemin de Charavel
La Cérisaire F-38200 Vienne (FR)
Inventeur : **Billon, Alain**
24 Boulevard d'Angleterre
F-78110 Le Vesinet (FR)
Inventeur : **Dufresne, Pierre**
26, rue Florian
F-26000 Valence (FR)
Inventeur : **Mignard, Samuel**
22, avenue Guy de Maupassant
F-78400 Chatou (FR)

(54) Procédé d'hydrocracking de paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch à l'aide de catalyseurs à base de zéolithe H-Y.

(57) Procédé d'hydrocracking de charges issues du procédé Fischer-Tropsch dans lequel :
a) on fait réagir de 10 hydrogène avec la charge au contact d'un catalyseur 1 dans une première zone de réaction, ledit catalyseur 1 comprenant au moins une matrice à base d'alumine et au moins un composant d'hydrodéshydrogénéation.
b) on met l'effluent issu de la première zone de réaction au contact d'un catalyseur 2 dans une seconde zone de réaction, ledit catalyseur 2 comprenant :
— de 20 à 97% en poids d'au moins une matrice
— de 3 à 80% en poids d'au moins une zéolithe Y sous forme hydrogène, ladite zéolithe étant caractérisée par un rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ supérieur à 4,5 ; une teneur en sodium inférieure à 1% en poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100°C ; un paramètre cristallin *a_c* de la maille élémentaire inférieure à 24,70.10⁻¹⁰ m ; une surface spécifique déterminée par la méthode BET supérieure à 400 m².g⁻¹.
— au moins un composant d'hydro-deshydrogénéation.

EP 0 515 270 A1

La présente invention concerne un procédé de conversion de paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch. En particulier, elle utilise des catalyseurs zéolithiques bifonctionnels pour l'hydrocraquage des paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch permettant l'obtention de produits hautement valorisables tels que kérone, gas-oil et surtout huiles de base.

5 La présente invention concerne un procédé de conversion de paraffines issues du procédé Fischer-Tropsch utilisant un catalyseur bifonctionnel contenant une zéolithe de type faujasite pouvant être spécialement modifiée, dispersée dans une matrice généralement à base d'alumine, de silice, de silice-alumine, d'alumine-oxyde de bore, de magnésie, de silice-magnésie, de zircone, d'oxyde de titane ou à base d'une combinaison de deux au moins des oxydes précédents, ou encore à base d'une argile, ou d'une combinaison des oxydes précédents avec de l'argile. Cette matrice a notamment pour rôle d'aider à mettre en forme la zéolithe, autrement dit à la produire sous forme d'agglomérats, billes, extrudés, pastilles etc., qui pourront être placés dans un réacteur industriel. La proportion de matrice dans le catalyseur est comprise entre 20 et 97% en poids et de préférence entre 50 et 97% en poids.

10 Dans le procédé Fischer-Tropsch, le gaz de synthèse ($\text{CO}+\text{H}_2$) est transformé catalytiquement en produits oxygénés et en hydrocarbures, essentiellement linéaires, sous forme gazeuse, liquide ou solide. Ces produits sont exempts d'impuretés hétéroatomiques telles que par exemple le soufre, l'azote ou des métaux. Cependant, ces produits ne peuvent être utilisés tels quels notamment à cause de leurs propriétés de tenue à froid peu compatibles avec les utilisations habituelles des coupes pétrolières. Par exemple, le point d'écoulement d'un hydrocarbure linéaire contenant 20 atomes de carbone par molécule (température d'ébullition égale à 20 344°C environ c'est-à-dire comprise dans la coupe gas-oil) est de +37°C environ alors que les spécifications douanières exigent un point d'écoulement inférieur à -7°C pour les gas-oils commerciaux. Ces hydrocarbures issus du procédé Fischer-Tropsch doivent alors être transformés en produits plus valorisables tels que kérone et gas-oil après avoir subi des réactions catalytiques d'hydrocraquage.

15 Les catalyseurs utilisés en hydrocraquage sont tous du type bifonctionnels associant une fonction acide à une fonction hydrogénante. La fonction acide est apportée par des supports de grandes surfaces (généralement, 150 à 800 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) présentant une acidité superficielle, telles que les alumines halogénées (chlorées ou fluorées notamment), les combinaisons d'oxydes de bore et d'aluminium, les silices-alumines amorphes et les zéolithes. La fonction hydrogénante est apportée soit par un ou plusieurs métaux du groupe VIII de la classification périodique des éléments, tels que fer, cobalt, nickel, ruthénium, rhodium, palladium osmium, iridium et platine, soit par une association d'au moins un métal du groupe VI de la classification périodique tels que chrome, molybdène et tungstène et d'au moins un métal du groupe VIII.

20 L'équilibre entre les deux fonctions acide et hydrogénante est le paramètre fondamental qui régit l'activité et la sélectivité du catalyseur. Une fonction acide faible et une fonction hydrogénante forte donnent des catalyseurs peu actifs et sélectifs envers l'isomérisation alors qu'une fonction acide forte et une fonction hydrogénante faible donnent des catalyseurs très actifs et sélectifs envers le craquage. Il est donc possible, en choisissant judicieusement chacune des fonctions d'ajuster le couple activité/sélectivité du catalyseur.

25 Parmi les supports acides, on trouve par ordre d'acidité croissante les alumines, les alumines halogénées, les silices-alumines amorphes et les zéolithes.

30 Le brevet EP-A.147873 décrit un catalyseur comprenant un élément du groupe VIII sur un support lors d'un procédé réalisant la réaction de synthèse Fischer-Tropsch puis l'hydrocraquage. La demande de brevet EP.B.356560 décrit la préparation d'une zéolithe Y très spécifique qui peut être utilisée dans un catalyseur de la réaction Fischer-Tropsch ou dans un catalyseur d'hydrocraquage.

35 Le catalyseur de la présente invention renferme une zéolithe Y de structure faujasite (Zeolite Molecular Sieves Structure, chemistry and use, D.W. Breck, J. Willey and Sons, 1973). Parmi les zéolithes Y que l'on peut utiliser, on emploiera de préférence une zéolithe Y stabilisée, couramment appelée ultrastable ou USY, soit sous forme partiellement échangée avec des cations de terres rares de numéro atomique 57 à 71 inclus de façon à ce que sa teneur en terres rares exprimée en % poids d'oxydes de terres rares soit inférieure à 10% en poids, de préférence inférieure à 6% en poids, soit sous forme hydrogène.

40 Les importants travaux de recherche effectués par le demandeur sur de nombreuses zéolithes l'ont conduit à découvrir que, de façon surprenante, l'utilisation d'un catalyseur comprenant une zéolithe Y permet de convertir les charges issues du procédé Fischer-Tropsch pour obtenir des produits plus valorisables.

45 La zéolithe utilisée dans le catalyseur de la présente invention est de préférence une zéolithe acide HY caractérisée par différentes spécifications : un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ supérieur à 4.5 et de préférence compris entre 8 et 70; une teneur en sodium inférieur à 1% en poids et de préférence inférieure à 0.5% en poids, déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100°C; un paramètre cristallin a_0 de la maille élémentaire inférieur à 24.70×10^{-10} mètre et de préférence compris entre 24.24×10^{-10} mètre et 24.55×10^{-10} mètre; une surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à $400\text{m}^2/\text{g}$ et de préférence supérieure à $550\text{m}^2/\text{g}$.

50 Les différentes caractéristiques sont mesurées par les méthodes précisées ci-après :

- le rapport molair $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est mesuré par fluorescence X. Quand les quantités d'aluminium deviennent faibles, par exemple inférieures à 2% en poids, il est opportun d'utiliser une méthode de dosage par spectrométrie d'adsorption atomique pour plus de précision.

5 - le paramètre de maille est calculé à partir du diagramme de diffraction aux rayons X, selon la méthode décrite dans la fiche ASTM D3.942-80.

- la surface spécifique est déterminée par mesure de l'isotherme d'adsorption diazote à la température de l'azote liquide et calculée selon la méthode classique B.E.T.. Les échantillons sont prétraités, avant la mesure, à 500°C sous balayage d'azote sec.

Cette zéolithe est connue de l'art antérieur (brevet français 2 561 946). La zéolithe NaY servant généralement de matière première possède plus de 5% en poids de sodium et a un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 4 et 6. Elle n'est pas utilisée telle quelle, mais il faut lui faire subir une série de traitements de stabilisation visant à augmenter son acidité et sa résistance thermique.

Elle peut être stabilisée par différentes méthodes.

10 Les stabilisations de zéolithe Y s'effectuent le plus couramment, soit grâce à l'introduction de cations de terres rares ou de cations de métaux du groupe IIA, soit grâce à des traitements hydrothermiques. Tous ces traitements sont décrits dans le brevet français FR 2 561 946.

15 Il existe cependant d'autres méthodes de stabilisation connues de l'art antérieur. Citons l'extraction de l'aluminium par des agents chélatants, comme l'éthylène diammine tétraacétique ou l'acetylacétone. Il est également possible de procéder à des substitutions partielles d'atomes d'aluminium du réseau cristallin par des atomes de silicium exogènes. C'est le principe des traitements effectués à haute température avec le tétrachlorure de silicium, décrits dans la référence suivante : H.R. BEYER et al., Catalysis by zéolites, Ed. B. Imelik et al., Elsevier, Amsterdam -1980- p. 203. C'est également le principe de traitements effectués en phase liquide avec l'acide fluorosilicique, ou des sels de cet acide, méthode décrite dans les brevets suivante :US-A-3 594 331, US-A-3 933 983 et EP-B-002211.

20 25 Il est possible après tous ces traitements stabilisants d'effectuer des échanges avec des cations des métaux du groupe IIA, avec des cations de terres rares, ou encore des cations du chrome et du zinc, ou avec tout autre élément utile à améliorer le catalyseur.

La zéolithe HY ou NH_4Y ainsi obtenue ou toute zéolithe HY ou NH_4Y présentant ces caractéristiques peut être introduite à ce stade, dans la matrice décrite précédemment à l'état d'un gel d'alumine. Le catalyseur ainsi obtenu comprend, en poids, de 20 à 97% de matrice, 3 à 80% de zéolithe et au moins un composant d'hydro-déshydrogénéation. Une des méthodes préférées dans la présente invention, pour l'introduction de la zéolithe dans la matrice, consiste à co-malaxer la zéolithe et le gel puis à passer la pâte ainsi obtenue à travers une filière pour former des extrudés de diamètre compris entre 0.4 et 4 millimètres.

30 35 Le composant d'hydro-déshydrogénéation du catalyseur de la présente invention est par exemple au moins un composé, par exemple un oxyde, d'un métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments, (notamment le nickel, le palladium ou le platine), ou une combinaison d'au moins un composé d'un métal du groupe VI (notamment le molybdène ou le tungstène) et d'au moins un composé d'un métal du groupe VIII (notamment le cobalt ou le nickel) de la classification périodique des éléments.

40 45 Les concentrations des composés métalliques, exprimées en poids de métal par rapport au catalyseur fini, sont les suivantes : entre 0.01 et 5 % en poids de métaux du groupe VIII, et de préférence entre 0.03 et 3 % en poids, dans le cas où il s'agit uniquement de métaux nobles du type palladium ou platine; entre 0.01 et 15 % en poids de métaux du groupe VIII, et de préférence entre 0.05 et 10 % en poids, dans le cas où il s'agit de métaux non nobles du groupe VIII du type nickel par exemple; lorsqu'on utilise à la fois au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII et au moins un composé d'un métal du groupe VI, on emploie entre 5 et 40 % en poids d'une combinaison d'au moins un composé (oxyde notamment) d'un métal du groupe VI (molybdène ou tungstène notamment) et d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII (cobalt ou nickel notamment) et de préférence entre 12 et 30 % en poids, avec un rapport pondéral (exprimé en oxydes métalliques) métaux du groupe VIII sur métaux du groupe VI compris entre 0.05 et 0.8 et de préférence entre 0.13 et 0.5. Ce catalyseur pourra contenir avantageusement du phosphore; en effet, il est connu dans l'art antérieur que ce composé apporte deux avantages aux catalyseurs d'hydrotraitement : une facilité de préparation lors notamment de l'imprégnation des solutions de nickel et de molybdène, et une meilleure activité d'hydrogénéation. La teneur en phosphore, exprimée en concentration en oxyde de phosphore P_2O_5 , sera inférieure à 15% en poids et de préférence inférieure à 10% en poids. La fonction hydrogénante telle qu'elle a été définie ci-dessus peut être introduite dans le catalyseur à divers niveaux de la préparation. t d diverses manières comme cela est décrit dans le brevet français FR 2 561 946.

50 55 Les catalyseurs à base de zéolithe NH_4Y ou HY tels que décrits précédemment subissent si nécessaire un ultim étap de calcination afin d'obtenir finalement un catalyseur à base de zéolithe Y sous forme hydrogène. Les catalyseurs ainsi obtenus final sont utilisés pour l'hydrocracking de charges de paraffines

issues du procédé Fischer-Tropsch dans les conditions suivantes : on fait réagir de l'hydrogène avec la charge au contact d'un catalyseur 1 contenu dans le réacteur R1 (ou première zone de réaction R1) dont le rôle est d'éliminer les molécules hydrocarbonées insaturées et oxygénées produites lors de la synthèse Fischer-Tropsch. L'effluent issu du réacteur R1 est mis au contact d'un second catalyseur 2 contenu dans le réacteur R2 (ou deuxième zone de réaction R2) dont le rôle est d'assurer la réaction d'hydrocracquage. L'effluent issu du réacteur 2 est fractionné en différentes coupes pétrolières classiques telles que gaz, essence légère, essence lourde, kérósene, gas-oil et "résidu"; la fraction appelée "résidu" représente la fraction la plus lourde obtenue lors du fractionnement. Le choix des températures lors de l'étape de fractionnement des effluents issus du réacteur 2 peut varier très fortement en fonction des besoins spécifiques du raffineur. L'ajustement de la température de réaction permet d'obtenir des rendements variables de chaque coupe.

Diverses modifications peuvent être faites. Il est possible de recycler au réacteur 1 ou de préférence au réacteur 2 l'une au moins de ces fractions; si un seul réacteur comprenant les deux catalyseurs est utilisé c'est à dire si un seul réacteur comprend les deux zones de réaction, il est possible de recycler à l'entrée du réacteur. Enfin, il est possible de n'utiliser que le réacteur 2 si les teneurs en produits non saturés de la charge n'entraînent pas une désactivation trop importante du système catalytique. La fraction appelée "résidu" peut également subir des opérations de déparaffinage afin de récupérer de l'huile de base.

L'utilisation d'un tel procédé présente plusieurs caractéristiques :

- le but principal recherché est la conversion hydrocracquante de la charge c'est-à-dire la transformation de la charge en produits plus légers. Cette conversion hydrocracquante est souvent comprise entre 20 et 100% en poids et de préférence entre 25 et 98% en poids.
- la pression partielle d'hydrogène est comprise entre 5 et 200 bars et de préférence entre 30 et 150 bars.
- les conditions opératoires sont, au niveau de la zone R2, une Vitesse Volumique Horaire (VVH) comprise entre 0.2 et 10 M³ de charge/m³ de catalyseur/heure et de préférence entre 0.3 et 2, une température de réaction comprise entre 150°C et 450°C et de préférence entre 250°C et 420°C. Les conditions opératoires appliquées au niveau de la zone R1 peuvent être très variables suivant la charge et ont pour but de diminuer les concentrations en composés insaturés et/ou hétéroatomiques à des valeurs convenables. Dans ces conditions opératoires, la durée de cycle du système catalytique est d'au moins un an et de préférence égale à 2 ans et la désactivation du catalyseur, c'est-à-dire l'augmentation de température que doit subir le système catalytique pour que la conversion soit constante, est inférieure à 5°C/mois et de préférence inférieure à 2.5°C/mois.
- les distillats moyens et les huiles de base obtenus grâce au procédé de l'invention présentent de très bonnes caractéristiques, du fait de leur caractère très paraffinique. Par exemple, il est possible d'obtenir une coupe kérósene d'intervalle de distillation compris entre 150°C et 250°C ayant un point de fumée supérieur à 50 millimètres, une coupe gas-oil d'intervalle de distillation compris entre 250°C et 380°C d'indice de cétane égal ou supérieur à 65; le VI de l'huile obtenue, après déparaffinage au solvant MEK/toluène de la coupe 380°, est égal ou supérieur à 135 et le point d'écoulement obtenu est inférieur ou égal à -12°C. Le rendement en huile par rapport au résidu dépend de la conversion globale de la charge. Dans le cas du catalyseur zéolithique, ce rendement est compris entre 5 et 70% en poids environ et de préférence entre 10 et 60% en poids.

Le catalyseur 1 de la première étape est constitué d'une matrice à base d'alumine, de préférence ne contenant pas de zéolithe, et d'au moins un métal ayant une fonction hydrodésydrogénante. Ladite matrice peut également renfermer de la silice-alumine, de l'oxyde de bore, de la magnésie, de la zircone, de l'oxyde de titane, de l'argile ou une combinaison de ces oxydes. La fonction hydro-désydrogénante est assurée par au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII tels que le nickel et le cobalt notamment. On peut utiliser une combinaison d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VI (notamment le molybdène ou le tungstène) et d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII (notamment le cobalt ou le nickel). La concentration totale en métaux des groupes VI et VIII, exprimée en oxydes de métaux, est comprise entre 5 et 40% en poids et de préférence entre 7 et 30% en poids et le rapport pondéral exprimé en oxyde métallique métal (ou métaux) du groupe VI sur métal (ou métaux) du groupe VIII est compris entre 1.25 et 20 et de préférence entre 2 et 10. De plus, ce catalyseur peut contenir du phosphore. La teneur en phosphore, exprimée en concentration en oxyde de phosphore P₂O₅, sera inférieure à 15% en poids et de préférence inférieure à 10% en poids.

Le catalyseur contenu dans le réacteur R2 est le catalyseur décrit dans la partie principale du texte. Il comprend notamment au moins un zéolithe HY caractérisé par un rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ supérieur à 4.5 et de préférence compris entre 8 et 70; une teneur en sodium inférieure à 1% en poids et de préférence inférieure à 0.5% en poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100°C; un paramètre cristallin a_0 de la maille élémentaire inférieur à 24.70 x 10⁻¹⁰ mètre et de préférence compris entre 24.24 x 10⁻¹⁰ mètre et 24.55 x 10⁻¹⁰ mètre ; un surface spécifique déterminée par la méthode B.E.T. supérieure à 400m².g⁻¹ et de préférence supérieure à 550m².g⁻¹.

Les exemples présentés ci-après illustrent les caractéristiques de la présent invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1

5

Préparation du catalyseur A (non conforme à l'invention)

Le gel d'alumine utilisé est fourni par la société Condéa sous le référence SB3. Après malaxage, la pâte obtenue est extrudée à travers une filière de diamètre 1.4mm. Les extrudés sont calcinés puis imprégnés à sec par une solution d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium, de nitrate de nickel et d'acide orthophosphorique, et enfin calcinés sous air à 550°C. Les teneurs pondérales, exprimées en oxydes actifs, sont les suivantes (par rapport au catalyseur):

15

2.5% en poids d'oxyde de phosphore P₂O₅

20

15% en poids d'oxyde de molybdène MoO₃

5% en poids d'oxyde de nickel NiO

Exemple 2

Préparation du catalyseur B (conforme à l'invention)

25

On utilise une zéolithe HY de formule H AlO₂ (SiO₂)_{3.3} fournie par la société Contéka sous la référence CBV500. Cette zéolithe dont les caractéristiques sont :

rapport SiO₂/Al₂O₃ molaire 6.6

paramètre cristallin 24.55 x 10⁻¹⁰ mètre

30

surface spécifique 690 m²/g

est malaxée avec de l'alumine de type SB3 fournie par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers une filière de diamètre 1.4 min. Les extrudés sont ensuite calcinés puis imprégnés à sec par une solution d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium, de nitrate de nickel et d'acide orthophosphorique, et enfin calcinés sous air à 550°C. Les teneurs pondérales, exprimées en oxydes actifs, sont les suivantes (par rapport au catalyseur):

35

2.5% en poids d'oxyde de phosphore P₂O₅

40

15% en poids d'oxyde de molybdène MoO₃

45

5% en poids d'oxyde de nickel NiO

Exemple 3

50

Préparation du catalyseur C (conforme à l'invention)

La zéolithe NaY est soumise à deux échanges dans des solutions de chlorure d'ammonium de façon à ce que le taux de sodium soit de 2.6% en poids. Le produit est ensuite introduit dans un four froid et calciné sous air jusqu'à 400°C. A cette température, on introduit dans l'atmosphère de calcination un débit d'eau correspondant, après vaporisation, à une pression partielle de 50.7 kPa. La température est alors portée à 565°C pendant deux heures. Le produit est ensuite soumis à un échange avec une solution de chlorure d'ammonium suivi d'un traitement acide très ménagé aux conditions suivantes : volum d'acid chlorhydrique 0.4 N sur poids d solide de 10, durée de 3 heures. L taux de sodium baiss alors jusqu'à 0.6% n poids, le rapport

55

SiO₂/Al₂O₃ est de 7.2. Ce produit est alors soumis à une calcination brutale en atmosphère statique à 780°C pendant 3 heures, puis à nouveau repris en solution acid par de l'acide chlorhydrique de normalité 2 et un rapport volum d solution sur poids de zéolith d 10. L paramètre cristallin est de 24.28 x 10⁻¹⁰ mètre, la surface spécifique de 825m²/g, la capacité d repris en eau st de 11.7, la capacité de reprise en ions sodium

est de 1.0 exprimée en poids de sodium pour 100 grammes de zéolithe désaluminée. La zéolithe ainsi obtenu est malaxée avec de l'alumine de type SB3 fourni par la société Condéa. La pâte malaxée est ensuite extrudée à travers un filtre de diamètre 1.4 mm. Les extrudés sont ensuite calcinés puis imprégnés à sec par une solution d'un mélange d'heptamolybdate d'ammonium, de nitrate de nickel et d'acide orthophosphorique, et enfin calcinés sous air à 550°C. Les teneurs pondérales, exprimées en oxydes actifs, sont les suivantes (par rapport au catalyseur):

10 **2.5% en poids d'oxyde de phosphore P₂O₅**

15 **15% en poids d'oxyde de molybdène MoO₃**

20 **5% en poids d'oxyde de nickel NiO**

Exemple 4

Préparation du catalyseur D (non conforme à l'invention)

25 on utilise une silice-alumine préparée au laboratoire contenant 25% en poids de SiO₂ et 75% en poids de Al₂O₃. On ajoute 3% en poids d'acide nitrique pur à 67% par rapport au poids sec de poudre de silice-alumine afin d'obtenir la peptisation de la poudre. Après malaxage, la pâte obtenue est extrudée à travers une filière de diamètre 1.4mm. Les extrudés sont calcinés puis imprégnés à sec par une solution d'un sel de chlorure de platine tétramère Pt(NH₃)₄Cl₂ et enfin calcinés sous air à 550°C. La teneur en platine du catalyseur final est de 0.6% en poids.

Example 5

Evaluation des catalyseurs A, B, C et D dans un test d'hydrocraquage sans recyclage de la fraction "résidu"

30 Les catalyseurs dont les préparations sont décrites aux exemples précédents sont utilisés dans les conditions de l'hydrocraquage sur une charge de paraffines issues de la synthèse Fischer-Tropsch dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

point initial	114°C
35 point 10%	285°C
point 50%	473°C
point 90%	534°C
point final	602°C
point d'écoulement	+67°C
40 densité (20/4)	0.825

45 L'unité de test catalytique comprend un seul réacteur en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel est introduit 80 ml de catalyseur. Les catalyseurs A, B et C sont sulfurés par un mélange n-hexane/DMDS+aniline jusqu'à 320°C. Le catalyseur D subit une réduction sous hydrogène in-situ dans le réacteur. La pression totale est de 5 MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire est de 0.5.

50 Les performances catalytiques sont exprimées par la température qui permet d'atteindre un niveau de conversion nette de 50% et par la sélectivité brute. Ces performances catalytiques sont mesurées sur le catalyseur après qu'une période de stabilisation, généralement au moins 48 heures, ait été respectée.

55 La conversion nette CN est prise égale à :

$$CN = \left(\frac{(\% \text{ poids } 380_{\text{affluents}}) - (\% \text{ poids } 380_{\text{charge}})}{100 - (\% \text{ poids } 380_{\text{charge}})} \right) * 100$$

55 La sélectivité brut SB est pris égale à :

$$SB = \left(\frac{\text{poids } 150/380_{\text{effluents}}}{\text{poids } 380_{\text{effluents}}} \right) * 100$$

5

N° exemple	teneur en zéolithe (%poids)	paramètre cris- tallin ($\times 10^{-10}$ mètre)	T (°C) (50%CN)	SB (50%CN)
1	0	/	446	92.2
2	20	24.55	341	61.5
3	20	24.28	350	71.4
4	0	/	423	91.5

25

Dans le cas de l'exemple 3, on obtient, par déparaffinage, un rendement de 32% en poids d'huile par rapport au résidu, ladite huile ayant un VI de 152.

L'utilisation d'une telle zéolithe permet de diminuer la température de conversion nette CN d'une façon substantielle puisqu'un gain de 100°C environ est observé entre le catalyseur sans zéolithe (catalyseur de l'exemple 1) et les catalyseurs en contenant (catalyseurs des exemples 2 et 3). De même, un gain de 78°C environ est observé entre le catalyseur à base de silice-alumine (catalyseur de l'exemple 4) et les catalyseurs en contenant (catalyseurs des exemples 2 et 3).

Par rapport à une zéolithe n'ayant pas subi de désalumination poussée comme celle de l'exemple 2, l'utilisation d'une zéolithe désaluminée telle que celle utilisée dans l'exemple 3 permet d'améliorer d'une façon nette la sélectivité.

D'une façon générale, la sélectivité varie fortement avec la conversion. La sélectivité est d'autant plus élevée que la conversion est faible.

40 Exemple 6 : Evaluation des catalyseurs A, B,C et D dans un test d'hydrocraquage avec recyclage de la fraction "résidu"

La charge et les conditions de tests sont identiques à celles de l'exemple 5. L'utilisation du recyclage de la fraction 380⁺, à l'entrée du réacteur, permet d'obtenir une conversion totale de la charge. Dans ce cas, on utilise le terme de conversion par passe qui représente la conversion effectivement réalisée au niveau du catalyseur.

La conversion par passe CP est prise égale à :

$$CP = \frac{(\text{poids } 380_{\text{effluents}})}{(\text{poids } 380_{\text{charge}}) + (\text{poids } 380^{+}_{\text{charge}})} * 100$$

50

La sélectivité brute SB est prise égale à :

$$SB = \left(\frac{\text{poids } 150/380_{\text{effluents}}}{\text{poids } 380_{\text{effluents}}} \right) * 100$$

55

N° exemple	teneur en zéoli- the (%poids)	paramètre cristallin ($\times 10^{-10}$ m être)	T (°C) (50%CP)	SB (50%CP)
1	0	/	447	89.2
2	20	24.55	332	56.0
3	20	24.28	345	67.5
4	0	/	428	87.4

Comme dans le cas de l'exemple 5, l'utilisation d'une zéolithe permet de diminuer la température d'isocconversion d'une façon substantielle. Par rapport à une zéolithe n'ayant pas subi de désalumination poussée comme celle de l'exemple 2, l'utilisation d'une zéolithe désaluminée telle que celle utilisée dans l'exemple 3 permet d'améliorer d'une façon très nette la sélectivité.

Revendications

- 1) Procédé d'hydrocrassage de charges issues du procédé Fischer-Tropsch dans lequel :
- a) on fait réagir de l'hydrogène avec la charge au contact d'un catalyseur 1 dans une première zone de réaction, ledit catalyseur 1 comprenant au moins une matrice à base d'alumine et au moins un composant d'hydrodéshydrogénéation
 - b) on met l'effluent issu de la première zone de réaction au contact d'un catalyseur 2 dans une seconde zone de réaction, ledit catalyseur 2 comprenant :
 - de 20 à 97% en poids d'au moins une matrice,
 - de 3 à 80% en poids d'au moins une zéolithe Y sous forme hydrogène, ladite zéolithe étant caractérisée par un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ supérieur à 4,5; une teneur en sodium inférieure à 1% en poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100°C; un paramètre cristallin a_0 de la maille élémentaire inférieure à $24,70 \cdot 10^{-10}$ m; une surface spécifique déterminée par la méthode BET supérieure à $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
 - au moins un composant d'hydro-déshydrogénéation.
- 2) Procédé selon la revendication 1 dans lequel la zéolithe Y est caractérisée par un rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 8 et 70; une teneur en sodium inférieure à 0,5% en poids déterminée sur la zéolithe calcinée à 1100°C; un paramètre cristallin a_0 de la maille élémentaire compris entre $24,24 \cdot 10^{-10}$ et $24,55 \cdot 10^{-10}$ m; une surface spécifique déterminée par la méthode BET supérieure à $550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- 3) Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel le composant d'hydro-déshydrogénéation est la combinaison d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII et d'au moins un métal ou composé de métal du groupe VI de la classification périodique des éléments.
- 4) Procédé selon la revendication 3 dans lequel, dans le cas du composant de l'étape b), on emploie entre 5 et 40% en poids de composés métalliques (par rapport au catalyseur fini), le rapport pondéral (exprimé en oxydes métalliques) métaux du groupe VIII sur métaux du groupe VI étant compris entre 0,05 et 0,8, et, dans le cas du composant de l'étape a), on emploie entre 5 et 40% en poids de composés métalliques (par rapport au catalyseur fini), le rapport pondéral (exprimé en oxydes métalliques) métaux du groupe VIII sur métaux du groupe VI étant compris entre 1,25 et 20.
- 5) Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel le composant d'hydro-déshydrogénéation est au moins un métal ou composé de métal du groupe VIII de la classification périodique des éléments.
- 6) Procédé selon la revendication 5 dans lequel, dans le cas du composant de l'étape b), la concentration en métal du groupe VIII, exprimé en poids par rapport au catalyseur fini, est comprise entre 0,01 et 5% dans

le cas d'un métal noble et entre 0,01 à 15% en poids dans le cas d'un métal non noble.

7) Procédé selon l'un des revendications 1 à 6 dans lequel le composant d'hydro-d shydrogénéation comprend en outre du phosphore.

8) Procédé selon la revendication 7 dans lequel la teneur en phosphore, exprimée en poids d'oxyde de phosphore P₂O₅ par rapport au catalyseur fini, est inférieure à 15%.

9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel on effectue un recyclage d'au moins une des fractions de l'effluent issu de la seconde zone de réaction à l'entrée d'une des zones de réaction.

10) Procédé selon la revendication 9 dans lequel le recyclage s'effectue à l'entrée de la seconde zone de réaction.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 92 40 1371

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. CL.S)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	US-A-4 684 756 (MOBIL) * figure 1 * * colonne 5, ligne 48 - colonne 6, ligne 6 * -----	1,3,4,5, 9	C10G65/10 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL.S) C10G
A	EP-A-0 310 165 (SHELL) * revendications 1,4,5,7,8,9 * * page 3, ligne 2 - page 4, ligne 22 * * exemple 1 * -----	1,2,3,4, 5,6,7,8	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	10 SEPTEMBRE 1992	OSWALD DE HERDT	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			